(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年12 月31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/000459 A1

(51) 国際特許分類[7]: B01J 35/02, 23/60, C01B 3/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007160

(22) 国際出願日: 2003 年6 月5 日 (05.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-184748 2002 年6 月25 日 (25.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉄鉱業株式会社 (NITTETSU MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8377 東京都 千代田区 丸の内二丁目３番２号 Tokyo (JP). 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町４丁目１番８号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田路 和幸 (TOHJI,Kazuyuki) [JP/JP]; 〒980-0861 宮城県 仙台市 青葉区川内元支倉３５番地 川内住宅１２−１０２号 Miyagi (JP). 岸本 章 (KISHIMOTO,Akira) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都 西多摩郡 日の出町平井８番地１ 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 新子 貴史 (ATARASHI,Takafumi) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都 西多摩郡 日の出町平井８番地１ 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP).

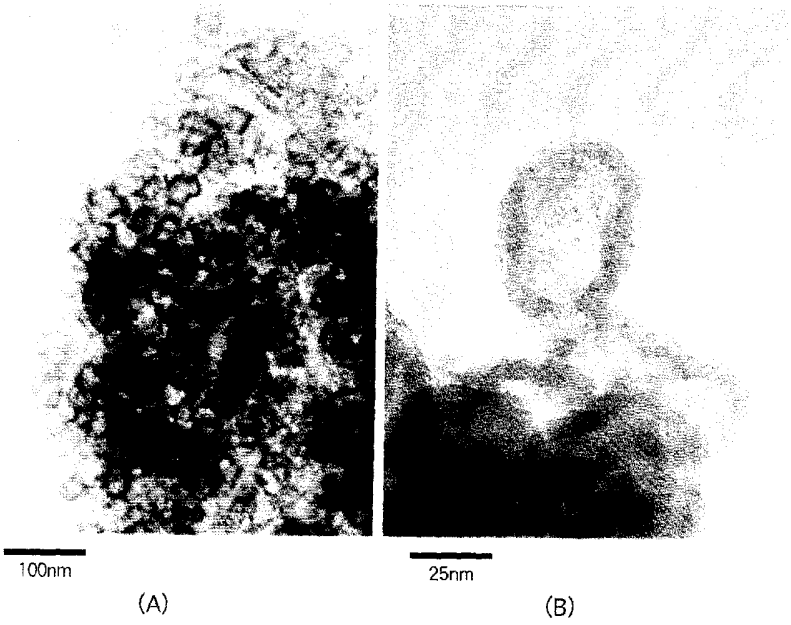
(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI,Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目１２番３２号 アーク森ビル２８階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY ACTIVE PHOTOCATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高活性光触媒およびその製造方法



(57) Abstract: A photocatalyst which has high catalytic activity, is nontoxic, has a long life, can function in photocatalytic reactions using visible light as it is, and is useful especially for hydrogen generation. The photocatalyst contains a cadmium compound and has a capsule structure having an average particle diameter of 100 nm or smaller. It can be produced by dropping a cadmium salt solution into a sodium compound solution or by adding a sodium compound solution to a suspension of cadmium compound particles and mixing them.

[続葉有]

WO 2004/000459 A1

NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 触媒活性が高く、毒性がなく、寿命が長く、可視光をそのまま光触媒反応に利用することができ、特に水素発生用に有用な光触媒およびその製造方法を提供する。カドミウム化合物を含有してなり、カプセル構造を有し、平均粒径が100nm以下であり、ナトリウム化合物溶液にカドミウム塩溶液を滴下投入することにより、または、カドミウム化合物粒子の懸濁液にナトリウム化合物溶液を添加混合することによって製造できる。

明　細　書

高活性光触媒およびその製造方法

技術分野

本発明は、光触媒およびその製造方法に関し、詳細には、触媒活性が高く、毒性がなく、寿命が長く、可視光をそのまま光触媒反応に利用することができ、特に水素発生用等に有用な光触媒およびその製造方法に関する。

背景技術

太陽エネルギーから化学エネルギーを得る、すなわち、無限かつクリーンな水素エネルギーの利用は、人類が描いている一つの夢である。２１世紀が抱えるエネルギー問題や化石エネルギーがもたらした二酸化炭素による地球の温暖化や酸性雨などの環境汚染もこのエネルギーの実用化により解決できる。

A.Fujishima et.al, Nature, 238, 37(1972)に発表された本田・藤島効果は、光エネルギーを用いて水を酸素と水素に分解できることを示した最初の試みであった。その後、石油危機が全世界で問いただされた頃、この原理に基づいた光エネルギーを化学エネルギーに変換するための数多くの研究が活発に行われた。しかし、可視光領域での光エネルギー変換効率の改善がなされないまま現在に至っている。１９８０年から１９９０年にかけての活発な研究の成果は、光励起により生成した電子と正孔（ホール）が、水を分解する反応サイトに到達する前に、再結合することが、変換効率を決定することを示したことである。この結論に基づき反応サイト分離のために、層間化合物を利用する試みもなされた(S.Ikeda et. al., J. Mater. Res., 13,

852(1998))。しかし、徐々に変換効率の改善が成されたが、未だ、満足できる可視光領域での変換効率は達成されていない。それは、完全な反応サイトの分離、すなわち電子とホールの分離が達成されていないためである。

先のような研究と同時に、溶液中のイオンの光吸収を利用した水素を生成する反応系の研究もなされた。J.Jortner, et. al., J. Phys. Chem., 68, 247(1964)において、ヨウ素イオンを含む酸性溶液中で、またK.Hara, et. al., J. Photochem. PhotoBiolo. A128, 27(1999)において、硫黄イオンを含むアルカリ溶液中で、高い量子効率で水素を生成することが示された。しかし、これらの反応は全て、光の波長２５０nm以下というエネルギーの高い紫外光により可能である。

また、光触媒技術の応用は、環境汚染物質や悪臭成分・雑菌などの分解などの様々な化学反応を促進する特性を持つことから、抗菌効果のあるタイルや空気清浄機の抗菌・脱臭フィルターなどへの実用化が始まっている。さらに、有害物質に光触媒を作用させて有用な化学物質を得ることも可能である。例えば、原油の脱硫工程に応用することが考えられる。

現在、一般的に行われている原油の脱硫工程は、原油を蒸留する際に、重質ナフサを水素化生成して原油に含まれるイオウ成分を全て硫化水素にして回収する。この硫化水素はクラウス法と呼ばれるプロセスを経て、イオウを酸化して回収する。クラウス法は、硫化水素の３分の１を酸化して亜硫酸ガスとし、これと残りの硫化水素とを反応させて元素イオウとするプロセスである。

このプロセスでは、亜硫酸ガスと硫化水素の触媒反応だけではなく、加熱や凝縮を繰り返すために、膨大なエネルギーを要している。また、亜硫酸ガスの管理にコストがかかるなどの問

題を有している。

硫化水素が溶解したアルカリ水に光触媒を加え、紫外線を照射し、その紫外線の光エネルギーを吸収して光触媒が発生する自由電子及び自由ホールにより、硫化水素が溶解したアルカリ水を酸化還元し、水素とイオウを得る方法、すなわち、光触媒により硫化水素を分解し、水素及びイオウを生成する方法が実用化できれば、より少ないエネルギーで有害物質である硫化水素を分解し、有用物質である水素及びイオウを生産することが可能になる。すなわち、環境問題の解決に寄与し、かつ、有用物質を安く生産できることになる。

しかしながら、従来の光触媒は、以下に述べる解決すべき課題があった。第１に、触媒活性が低い。第２に、光触媒に毒性がある。光触媒に光照射すると、自由電子と自由正孔（ホール）が生じるが、再結合してしまう確率が高く、また、酸化還元反応により分解された化学物質が再び再結合して元の化合物に戻ってしまう確率も高く、触媒活性が低くなってしまう。

第３に、触媒の寿命が短い。光触媒に光照射すると、自由電子と自由正孔が生じるが、その強い酸化還元反応により、目的とする化学物質以外に触媒それ自身が酸化還元され、溶解してしまい、触媒作用を失うといった光溶解の問題がある。

これに対して、特開２００１－１９０９６４号公報では、触媒活性が高く、毒性がなく、寿命が長い光触媒を開示し上記３つの問題を解消した。

しかしながら、この特開２００１－１９０９６４号公報では、ＺｎＳからなる光触媒しか開示されていない。ＺｎＳのバンドギャップは紫外光領域であるため、無限のクリーンエネルギーである太陽光等の可視光をそのまま光触媒反応に利用することができなかった。

従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を克服し、触媒活性が高く、毒性がなく、寿命が長く、可視光をそのまま光触媒反応に利用することができ、特に水素発生用に有用な光触媒およびその製造方法を提供することである。

発明の開示

本発明者らは、鋭意検討の結果、下記構成を採ることにより上記課題を解決することができた。

即ち本発明は、以下の通りである。

（１）カドミウム化合物を含有してなり、カプセル構造を有し、平均粒径が１００ｎｍ以下である光触媒。

（２）平均粒径が５０ｎｍ以下である前記（１）の光触媒。

（３）前記カドミウム化合物が硫化カドミウムである前記（１）の光触媒。

（４）８～１１族の金属を担持していることを特徴とする前記（１）の光触媒。（５）前記金属が白金であることを特徴とする前記（４）の光触媒。

（６）表面から内部にかけて貫通した孔を有していることを特徴とする前記（１）の光触媒。

（７）前記孔を多数有していることを特徴とする前記（６）の光触媒。

（８）ナトリウム化合物溶液にカドミウム塩溶液を滴下投入することを特徴とする光触媒の製造方法。

（９）前記ナトリウム化合物溶液が亜硫酸ナトリウムを含有していることを特徴とする前記（８）の光触媒の製造方法。

（１０）前記ナトリウム化合物溶液が硫化ナトリウムを含有していることを特徴とする前記（８）の光触媒の製造方法。

（１１）前記カドミウム塩が硝酸カドミウムであることを特徴

とする前記（８）の光触媒の製造方法。

（１２）カドミウム化合物粒子の懸濁液にナトリウム化合物溶液を添加混合することを特徴とする光触媒の製造方法。

（１３）前記カドミウム化合物が水酸化カドミウムであることを特徴とする前記（１２）の光触媒の製造方法。

（１４）前記カドミウム化合物が酸化カドミウムであることを特徴とする前記（１２）の光触媒の製造方法。

（１５）水酸化ナトリウムを含有する溶液に硝酸カドミウム溶液を混合することにより前記カドミウム化合物粒子の懸濁液を調製することを特徴とする前記（１２）の光触媒の製造方法。

（１６）前記水酸化ナトリウムを含有する溶液に塩化物を含有させることを特徴とする前記（１５）の光触媒の製造方法。

（１７）前記塩化物が塩化ナトリウムであることを特徴とする前記（１６）の光触媒の製造方法。

（１８）前記ナトリウム化合物が硫化ナトリウムであることを特徴とする前記（１２）の光触媒の製造方法。

（１９）得られた光触媒粒子に更に８～１１族の金属を担持させることを特徴とする前記（８）または（１２）の光触媒の製造方法。

（２０）前記金属が白金であることを特徴とする前記（１９）の光触媒の製造方法。

（２１）得られた光触媒粒子を更に亜硫酸ナトリウムを含有する溶液に懸濁し、光を照射することを特徴とする前記（８）または（１２）の光触媒の製造方法。（２２）前記光が可視光であることを特徴とする前記（２１）の光触媒の製造方法。

（２３）前記光が太陽光または擬似太陽光であることを特徴とする前記（２１）の光触媒の製造方法。

本発明の光触媒は、カドミウム化合物を含有してなるもので

あるため、その光触媒反応に無限のクリーンな自然エネルギーである太陽光等の可視光をそのまま利用することができ、かつ毒性がなく、寿命も長いものである。

また、従来のカドミウム化合物の単純な粒子からなる光触媒は、光エネルギー変換効率が極めて小さいものであった。

しかし、本発明の光触媒は、カドミウム化合物を含有して成る外殻と空洞を有したカプセル構造をしており、このカドミウム化合物を含有してなるカプセル外殻の外側面と内側面との間に電界が存在し、太陽光等の可視光照射によって生じた自由電子と自由ホールの再結合が減少し、酸化反応生成物と還元反応生成物との再結合も減少し、高い触媒活性を得ることができると考えられる。

上記の作用機構により、本発明は、触媒活性が高く、毒性がなく、寿命が長く、可視光をそのまま光触媒反応に利用することができる、特に水素発生用に有用なものとすることができる。

以下に本発明の光触媒およびその製造方法について詳細に説明する。

本発明において、カドミウム化合物としては、触媒活性を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、カドミウムと１６族元素からなるものが挙げられ、具体的には、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、テルル化カドミウム等が挙げられるが、最適には、硫化カドミウムである。

本発明のカプセル構造を有する光触媒の平均粒径は、１００ｎｍ以下であれば特に限定されないが、粒径が小さくなるほど単位質量当りの表面積が大きくなることにより、その分光触媒活性も高くなるため好ましく、５０ｎｍ以下であることが好ましい。

なお、カプセル構造を有する光触媒の平均粒径の測定は以下

の方法にて行う。

数個から数十個の触媒粒子が写った電子顕微鏡写真を数枚撮影し、各々の粒子の長径を測定し、値を平均する。

また、本発明の光触媒は、その光触媒活性を更に高めることを目的として、８～１１族の金属を担持していることが好ましい。

８～１１族の金属としては、Ｐｔ、Ｒｕ、Ｉｒ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｎｉの中から選択された金属又はこれらの酸化物が用いられ、その中でも白金が最も好ましい。担持される量としては、特に限定されないが、０．１～１０重量％の範囲が好ましい。

０．１重量％未満の場合、水素発生量が低下し、触媒の安定性が悪くなるという問題があり、反面、１０重量％を超える場合、水素発生量が却って減少するのみならず、触媒の製造原価が増加するという問題を生じる。

以下、本発明の光触媒の構造を説明する。

本発明にかかる光触媒は、カドミウム化合物を含有してなる外殻と空洞を有する。また、 本発明の光触媒の外殻は、１ｎｍ～１０ｎｍの粒径のカドミウム化合物の超微粒子層から成るストラティファイド構造をしており、本発明のような光触媒を、ストラティファイド光触媒ともいう。更に、本発明の光触媒のストラティファイド構造を有する外殻は、カドミウム（Ｃｄ）と前記１６族の元素等の成分比が、層厚方向に変化した構造を有している可能性がある。これにより層厚方向に電界が存在し、太陽光等の可視光照射によって生じた自由電子と自由ホールの再結合が減少し、酸化反応生成物と還元反応生成物との再結合も減少し、高い触媒活性を得ることができると考えられる。なお、本発明の光触媒は、その外殻が１ｎｍ～１０ｎｍの粒径の

カドミウム化合物の超微粒子層から成るストラティファイド構造をしているため、該超微粒子同志の隙間が連通した無数の孔を有していることになる。

第１図（Ａ）は、本発明の光触媒の１態様である硫化カドミウム微粒子層状物質の集合体を撮影した透過電子顕微鏡写真である。第１図（Ｂ）は第１図（Ａ）の拡大図である。

写真からわかるように、数ナノメータのＣｄＳ超微粒子で構成したカブセル構造をしていることがわかる。

第１図（Ｂ）の拡大された一つの硫化カドミウム微粒子層状物質の外側の黒色部分は白金であることが微小領域ＥＤＸによる測定で確認されている。

本発明の光触媒の製造方法としては、特に限定されないが、最も簡単な方法としては、数十～数百ｎｍの光触媒活性を有さないカドミウム化合物の粒子を、前記の１６族の元素等のイオンを含む水溶液中で粒子表面から溶解し、この数十～数百ｎｍの粒子の溶解部近傍に１～１０ｎｍ程度の光触媒活性を有するカドミウム化合物のナノ微粒子を析出させて製造する方法が挙げられる。

上記光触媒活性を有さないカドミウム化合物としては、特に限定されないが、カドミウム酸化物またはカドミウム水酸化物が好ましい。

また、１６族の元素等を含む水溶液としては、特に限定されないが、ナトリウム化合物溶液が好ましい。

即ち、本発明の光触媒の製造方法の１つとして、カドミウム酸化物またはカドミウム水酸化物粒子の懸濁液にナトリウム化合物溶液を添加混合する方法が挙げられる。

前記ナトリウム化合物としては、特に限定されないが、硫化ナトリウムが好ましい。

上記の製造方法の特徴について、光触媒活性を有するカドミウム化合物の好ましい態様である硫化カドミウムを例に挙げて説明する。この場合、原料である酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム微粒子と硫化ナトリウム水溶液とを混合し、この混合液を撹拌すると、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムが水と反応してカドミウム酸イオンになり水溶液中に溶出する。このカドミウム酸イオンは硫化ナトリウム水溶液のイオウ・イオンと反応し、硫化カドミウムになる。この硫化カドミウムは原料である酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム粒子の表面に析出し、硫化カドミウム微粒子層を形成する。この硫化カドミウム微粒子層が形成されると、水がこの硫化カドミウム微粒子層を浸透し、原料である酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム表面に至り、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムと反応し、カドミウム酸イオンが生成する。このカドミウム酸イオンは上記硫化カドミウム微粒子層を拡散して、表面に達し、イオウ・イオンと反応し、硫化カドミウムになり硫化カドミウム微粒子層に析出する。硫化カドミウム微粒子層が成長するにつれ、カドミウム酸イオンが硫化カドミウム微粒子層を拡散し難くなり、化学量論比からずれた組成の硫化カドミウムが析出する。

このカドミウム化合物（硫化カドミウム）微粒子層の生成速度を大きくするためには紫外線照射を行っても良い。すなわち、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム微粒子と硫化ナトリウム水溶液を混合し、紫外線照射すれば、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムが光溶解をおこすためカドミウム酸イオンが溶出し易くなり、カドミウム化合物微粒子層の成長が早くなる。

また、このカドミウム化合物微粒子層の生成速度を大きくするためには硫化水素を溶解させても良い。すなわち、酸化カド

ミウムまたは水酸化カドミウム微粒子と水の混合液に硫化水素を溶解すると、イオウ・イオンを含む弱酸性溶液となり、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムは弱酸性溶液に良く溶けるため、同様にカドミウム化合物微粒子層の成長が早くなる。

このカドミウム化合物微粒子層の生成速度を大きくするには紫外線照射と硫化水素の溶解を組み合わせても良い。すなわち、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム微粒子と硫化ナトリウム水溶液と硫化水素を混合し、紫外線を照射し、攪拌すれば、さらに、カドミウム化合物微粒子層の成長が早くなる。

上記したこれらの方法によって、本発明の光触媒であるカドミウム化合物微粒子層を製造することができる。

すなわち、硫化ナトリウム（Na_2S）水溶液中で、酸化カドミウム（CdO）または水酸化カドミウム（$Cd(OH)_2$）が、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム粒子の表面から、カドミウム酸イオン（CdO^{2-}）の形で溶出する。このカドミウム酸イオンは、硫化ナトリウム（Na_2S）水溶液のイオウイオン（S^{2-}）と反応し、カドミウム化合物（CdS）になる。このカドミウム化合物は酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムの表面に析出し、カドミウム化合物微粒子層を形成する。このカドミウム化合物微粒子層が形成されると、水がこのカドミウム化合物微粒子層を浸透し、原料である酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムの表面に到り、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムと反応し、カドミウム酸イオンが生成する。このカドミウム酸イオンはカドミウム化合物微粒子層を拡散して、このカドミウム化合物微粒子層が酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム粒子と対向する面と反対側の面、すなわち、カドミウム化合物微粒子層の表面に到る。この表面で、このカドミウム酸イオンは、イオウ・イオンと反応し、カドミウム化合物になりカド

ミウム化合物微粒子層に析出し、カドミウム化合物微粒子層が成長していくと考えられる。

このような生成過程であるので、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウム粒子の一部がカドミウム酸イオンとして溶出して無くなった分の体積の欠損が生じるため、内部に空洞が生じると考えられる。

上記のように、化学反応の一方の成分が拡散によって供給され、かつ、この反応生成物がこの拡散層を形成する場合、拡散層の成長に伴い、一方の成分の供給量がしだいに減少し、化学成分比が変化した層が形成されると考えられる。すなわち、本発明にかかる光触媒であるカドミウム化合物微粒子層は、カドミウム（Ｃｄ）とイオウ（Ｓ）の成分比が、層厚方向に変化した構造を有すると考えられる。

上記の製造方法を用いられる光触媒活性を有さないカドミウム化合物粒子としては、市販のものを用いても良く、また、適宜作成したのを用いても良い。

光触媒活性を有さないカドミウム化合物の作成方法としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウムを含有する溶液に硝酸カドミウム溶液を混合する方法が挙げられる。

また、製造される光触媒の粒径は、その触媒作用の目的に応じて適宜制御することができ、その粒径の制御方法としては、前記光触媒活性を有さないカドミウム化合物粒子の粒径を制御することが挙げられる。

該カドミウム化合物粒子の粒径を制御する方法としては、特に限定されないが、該カドミウム化合物粒子の作成において、前記水酸化ナトリウムを含有する溶液に、あらかじめ塩化物を溶解させておくことが好ましい。

塩化物としては、特に限定されず、塩化ナトリウム、塩化カ

リウム等が挙げられるが、この場合、塩化ナトリウムが好ましい。

また、本発明の光触媒の製造方法の他の形態としては、前記光触媒活性を有さないカドミウム化合物粒子を用いないで、直接、光触媒活性を有するカドミウム化合物を含有するカプセル外殻を形成する方法が挙げられる。

上記の製造方法としては、例えば、ナトリウム化合物溶液にカドミウム塩溶液を滴下投入する方法が挙げられる。

この方法の作用機構としては、明確ではないが、ナトリウム化合物溶液に滴下されたカドミウム塩が一旦カドミウム水酸化物等の微小な固相となり、次いで瞬時に光触媒活性を有するカドミウム化合物となり、本発明の光触媒のカプセル外殻を構成するものと思われる。

前記ナトリウム化合物溶液としては、亜硫酸ナトリウムまたは硫化ナトリウムを含有していることが好ましい。また、前記カドミウム塩が硝酸カドミウムであることが好ましい。

また、本発明の光触媒は、前述のように、白金等の８～１１族の金属を担持していることが好ましが、その担持方法としては、特に限定されない。

また、上記製造方法等により得られた光触媒粒子は、その光触媒活性を高めるために、更に亜硫酸ナトリウムを含有する溶液に懸濁し、光を照射されることが好ましい。

前記光としては、太陽光または擬似太陽光等の可視光が好ましい。

以下に本発明の光触媒の具体的製造方法を列挙する。

光触媒製造方法の第一の実施の形態：

水酸化ナトリウム溶液に塩化ナトリウムを溶解し、この液に硝酸カドミウム溶液を滴下混合し、室温で撹拌し、これにより、

白色を有した水酸化カドミウム粒子懸濁液が得られる。この懸濁液に硫化ナトリウム溶液を混合し撹拌する。これにより、ＣｄＳ粒子懸濁液となる。更にヘキサクロロ白金酸溶液を添加し、撹拌した後、水銀灯式紫外線照射装置を用いて紫外光を照射する。

上記処理後、ニトロセルロース製メンブランフィルター（孔径０．２μｍ）で吸引濾過・蒸留水洗浄後、６０℃の恒温槽で乾燥する。

光触媒製造方法の第２の実施の形態：

硫化ナトリウム溶液及び／または亜硫酸ナトリウム溶液を脱イオン水で希釈し、この液に硝酸カドミウム溶液を滴下速で滴下投入し撹拌する。これにより、カプセル状のＣｄＳ粒子懸濁液となる。更にヘキサクロロ白金酸溶液を添加し、撹拌した後、水銀灯式紫外線照射装置を用いて紫外光を照射する。

上記処理後、メンブランフィルターで吸引濾過・蒸留水洗浄し、６０℃の恒温槽で乾燥する。

図面の簡単な説明

第１図（Ａ）は、本発明による光触媒の生成課程を示す電子顕微鏡写真、（Ｂ）は、その拡大図である。第２図は、水素発生量の測定に用いた装置の構成図である。第３図は、本発明の光触媒と従来の光触媒の水素発生量性能比較図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

〔実施例１〕

（光触媒製造方法１）

０．１Ｍ水酸化ナトリウム溶液１００ｍｌに塩化ナトリウム４．０ｇを溶解した（①液）。この①液と０．０１Ｍ硝酸カドミウム溶液１００ｍｌを混合し、室温で撹拌した。これにより、白色を有した水酸化カドミウム粒子懸濁液が得られた（②液）。②液に０．１Ｍ硫化ナトリウム溶液５ｍｌを混合した。これにより、オレンジ色から茶の中間色を有した粒子懸濁液（③液）となる。③液に９．６５×１０$^{-3}$Ｍヘキサクロロ白金酸溶液１０ｍｌ添加し、２分間攪拌した（④液）に水銀灯式紫外線照射装置を用いて紫外光を５分間照射した（⑤液）。

⑤液をフィルター径４７ｍｍ、孔径０．２μｍのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過した（⑥）。⑥で得た固形分をフィルターごとデシケーターに入れ、常温～６０℃にて乾燥した。これにより、フィルター上に赤褐色を有した粒子が得られた（⑦）。⑦で得た粒子を、０．１Ｍ硫化ナトリウム溶液５０ｍｌと１Ｍ亜硫酸ナトリウム溶液１０ｍｌの混合液に懸濁させ、この懸濁液に５００Ｗ－Ｘｅランプを用いて、擬似太陽光を照射した。これにより、粒子色が赤褐色から緑褐色に変化し水素が発生した。上記懸濁液を吸引ろ過し、フィルターごと光触媒粉を乾燥する。これにより、フィルター上に緑褐色を有した光触媒粒子が得られ、触媒粒子量は約１１０ｍｇ、粒径は４６ｎｍであった。

〔実施例２〕

（光触媒製造方法２）

光触媒製造方法１（実施例１）の①液の０．１Ｍ水酸化ナトリウム溶液１００ｍｌの代わりに、０．１Ｍ亜硫酸ナトリウム溶液１００ｍｌを使用した以外は、実施例１と同じ操作を行った。フィルター上に緑褐色を有した光触媒粒子が得られ、触媒粒子量は約１１０ｍｇ、粒径は６２ｎｍであった。

〔実施例３〕

（光触媒製造方法３）

０．１Ｍ硫化ナトリウム溶液１ｍｌと１Ｍ亜硫酸ナトリウム溶液１ｍｌを混合した（①液）。この①液を脱イオン水で希釈して１００ｍｌとした（②液）。②液に０．０５Ｍ硝酸カドミウム溶液１０ｍｌを１３．９ｍｌ／ｍｉｎ．の滴下速で滴下投入し、投入後２分間攪拌した。これにより、黄からオレンジの中間色を有した粒子懸濁液となった（③液）。③液に９．６５×１０$^{-3}$Ｍヘキサクロロ白金酸溶液１．５ｍｌ添加し、２分間攪拌した（④液）。④液に水銀灯式紫外線照射装置を用いて紫外光を２分間照射した。これにより、オレンジから茶の中間色を有した粒子懸濁液となった（⑤液）。⑤液をフィルター径４７ｍｍ、孔径０．２μｍのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過した（⑥）。⑥で得た固形分をフィルターごとデシケーターに入れ、常温～６０℃にて乾燥した。これにより、フィルター上に赤褐色を有した粒子が得られた（⑦）。⑦で得た粒子を、０．１Ｍ硫化ナトリウム溶液５０ｍｌと１Ｍ亜硫酸ナトリウム溶液１０ｍｌの混合液に懸濁させ、この懸濁液に５００Ｗ－Ｘｅランプを用いて、擬似太陽光を照射した。これにより、粒子色が赤褐色から緑褐色に変化し水素が発生した。

上記懸濁液を吸引ろ過し、フィルターごと光触媒粉を乾燥する。これにより、フィルター上に緑褐色を有した光触媒粒子が得られ、触媒粒子量は約４０ｍｇ、粒径は７０ｎｍであった。

〔比較例１〕

光触媒製造方法１（実施例１）の②液の粒子懸濁液の代わりに、市販の試薬ＣｄＯ（高純度化学社製、粒径：３００～４００ｎｍ）１００ｍｇの懸濁液を使用した以外は、実施例１と同じ操作（硫化処理及び白金の担持処理を含む）を行った。フィ

ルター上に緑褐色を有した光触媒粒子が得られ、触媒粒子量は約１１０ｍｇ、粒径は３５５ｎｍであった。

〔比較例２〕

０．１Ｍ硫化ナトリウム溶液０．５ｍｌを脱イオン水で希釈して５０ｍｌとした（②液）。②液に０．０１Ｍ硝酸カドミウム溶液５０ｍｌを投入し混合する。これにより、オレンジ色から茶の中間色を有したＣｄＳの粒子懸濁液（１次粒径：５ｎｍ）となった（③液）。この③液を使用した以外は、実施例１と同じ④、⑤の操作（白金の担持処理）を行い、フィルター上に茶褐色を有したカプセル構造ではない光触媒粒子が得られ、触媒粒子量は約５０ｍｇ、粒径は７ｎｍであった。

〔比較例３〕

比較例２と同じ操作を行った。但し、実施例１と同じ④、⑤の操作（白金の担持処理）を削除した。フィルター上にオレンジ色から茶の中間色を有したカプセル構造ではない光触媒粒子が得られ、触媒粒子量は約５０ｍｇ、粒径は６ｎｍであった。

〔比較例４〕

比較例３の調製したＣｄＳの粒子の代わりに、市販の試薬ＣｄＳ（高純度化学社製、粒径：３０～４０ｎｍ）１００ｍｇの懸濁液を使用した以外は、比較例３と同様に白金の担持処理を削除した操作を行い、フィルター上に茶褐色を有したカプセル構造ではない光触媒粒子を得た。触媒粒子量は約１００ｍｇ、粒径は４２ｎｍであった。

＜光触媒の評価＞

上記、実施例および比較例から得られた光触媒粒子の水素発生量を下記の試験方法により測定した。

（水素発生量測定試験方法）

光触媒粒子１００ｍｇをビュレット等から構成される水素発

生量測定装置に仕込んだ。次ぎに０．１Ｍ硫化ナトリウム溶液１４０ｍｌを水素発生量測定装置に仕込んだ。

５００Ｗ－Ｘｅランプを用いて、強度５０ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を装置下

方より照射し、10分毎の水素発生量を測定した。

水素発製生量の測定に用いた装置を第２図に示す。第２図に示すように、この装置は、石英ガラスで製作した光反応部分１と、発生した水素の定量を行う水素定量部分２と、発生した水素ガスの体積分の硫化ナトリウム水溶液３を溜めることによって、水素圧の上昇を防ぐ溶液溜４と、擬似太陽光照射用の５００Ｗ－Ｘｅランプ５と、擬似太陽光６を集光するためのレンズＬと、擬似太陽光６を反射し、光触媒７に照射するための反射鏡８とで構成されている。光分解反応開始時に系全体を硫化ナトリウム水溶液３で満たし、一定量の光触媒７を光反応部分１の底に沈殿させ、発生ガス回収口９を閉じ、５００Ｗ－Ｘｅランプを点灯する。水素定量部分７で一定照射時間ごとに水素発生量を測定する。

＜水素発生量測定試験結果＞

第３図は、水素発製生量の可視光照射時間依存性を示している。この性能比較を示すグラフから明らかなように、本発明に係わる実施例の光触媒は、上記の様に、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例の光触媒による水素発生量測定試験結果は不満足なものであった。

特に、実施例１による光触媒粒子では、照射開始1時間後に水素発生速度最大値７４．８ｍｌ／ｈｒを示し、照射開始後４時間の総水素発生量は２１０．３ｍｌであり、実施例３による光触媒粒子では、照射開始1時間後に水素発生速度最大値７０．８ｍｌ／ｈｒを示し、照射開始後４時間の総水素発生量は１８９．

２ｍｌであった。

産業上の利用可能性

以上の説明から理解されるように、本発明の光触媒は、触媒活性が高く、毒性がなく、寿命が長く、可視光をそのまま光触媒反応に利用することができ、かつ水素発生用等に有用である。

そして本発明の光触媒を、硫化水素を分解し水素とイオウを製造する方法に用いれば、環境問題の解決に寄与し、かつ、有用物質を安く生産できる等々の実用的効果を奏する。

請　求　の　範　囲

１．カドミウム化合物を含有してなり、カプセル構造を有し、平均粒径が１００ｎｍ以下である光触媒。

２．平均粒径が５０ｎｍ以下である請求の範囲第１項記載の光触媒。

３．前記カドミウム化合物が硫化カドミウムである請求の範囲第１項記載の光触媒。

４．８～１１族の金属を担持していることを特徴とする請求の範囲第１項記載の光触媒。

５．前記金属が白金であることを特徴とする請求の範囲第４項記載の光触媒。

６．表面から内部にかけて貫通した孔を有していることを特徴とする請求の範囲第１項記載の光触媒。

７．前記孔を多数有していることを特徴とする請求の範囲第６項記載の光触媒。

８．ナトリウム化合物溶液にカドミウム塩溶液を滴下投入することを特徴とする光触媒の製造方法。

９．前記ナトリウム化合物溶液が亜硫酸ナトリウムを含有していることを特徴とする請求の範囲第８項記載の光触媒の製造方法。

１０．前記ナトリウム化合物溶液が硫化ナトリウムを含有していることを特徴とする請求の範囲第８項記載の光触媒の製造方法。

１１．前記カドミウム塩が硝酸カドミウムであることを特徴とする請求の範囲第８項記載の光触媒の製造方法。

１２．カドミウム化合物粒子の懸濁液にナトリウム化合物溶液を添加混合することを特徴とする光触媒の製造方法。

１３．前記カドミウム化合物が水酸化カドミウムであることを特徴とする請求の範囲第１２項記載の光触媒の製造方法。

１４．前記カドミウム化合物が酸化カドミウムであることを特徴とする請求の範囲第１２項記載の光触媒の製造方法。

１５．水酸化ナトリウムを含有する溶液に硝酸カドミウム溶液を混合することにより前記カドミウム化合物粒子の懸濁液を調製することを特徴とする請求の範囲第１２項記載の光触媒の製造方法。

１６．前記水酸化ナトリウムを含有する溶液に塩化物を含有させることを特徴とする請求の範囲第１５項記載の光触媒の製造方法。

１７．前記塩化物が塩化ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第１６項記載の光触媒の製造方法。

１８．前記ナトリウム化合物が硫化ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第１２項記載の光触媒の製造方法。

１９．得られた光触媒粒子に更に８～１１族の金属を担持させることを特徴とする請求の範囲第８項または第１２項記載の光触媒の製造方法。

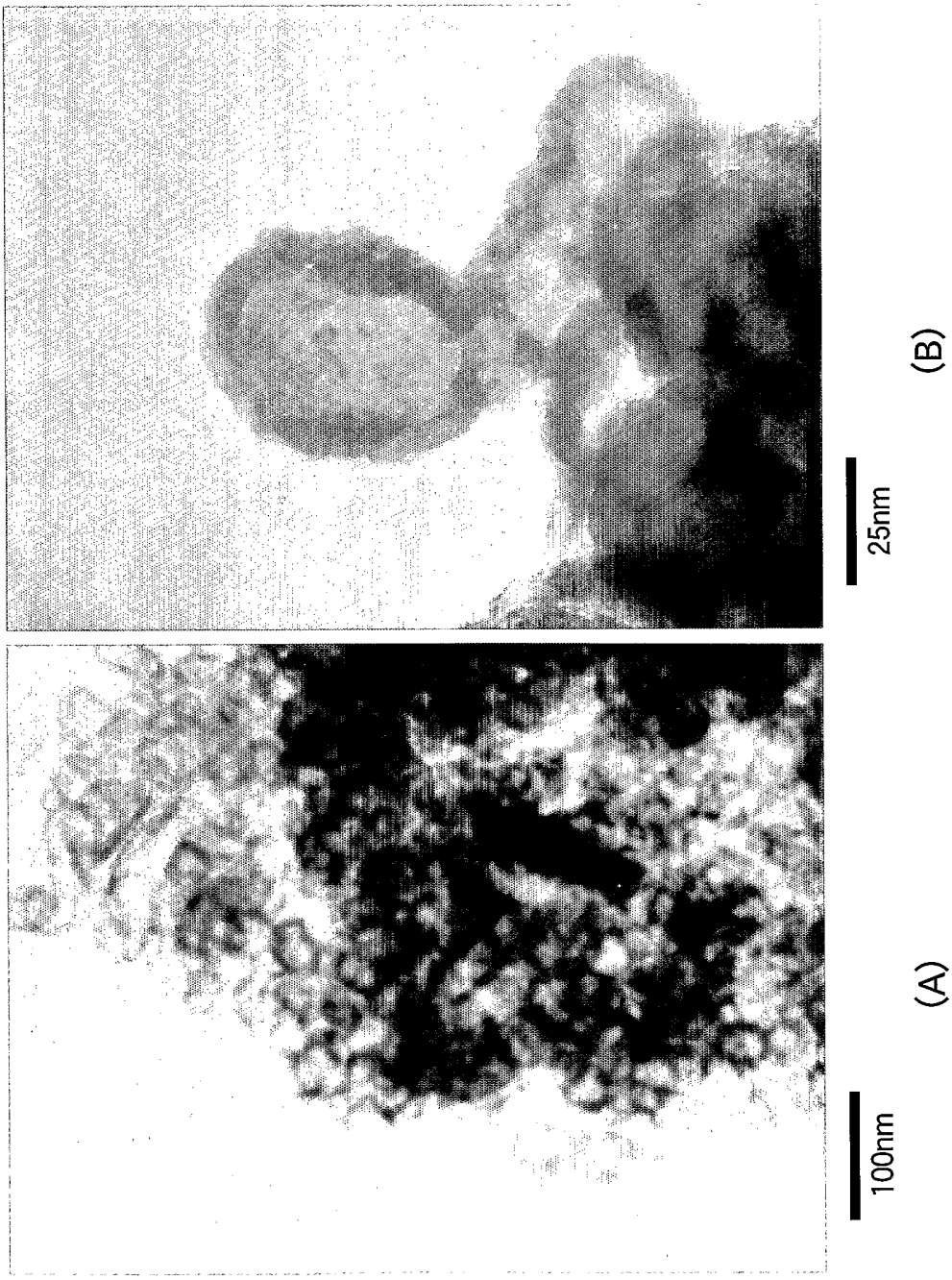
２０．前記金属が白金であることを特徴とする請求の範囲第１９項記載の光触媒の製造方法。

２１．得られた光触媒粒子を更に亜硫酸ナトリウムを含有する溶液に懸濁し、光を照射することを特徴とする請求の範囲第８項または第１２項記載の光触媒の製造方法。

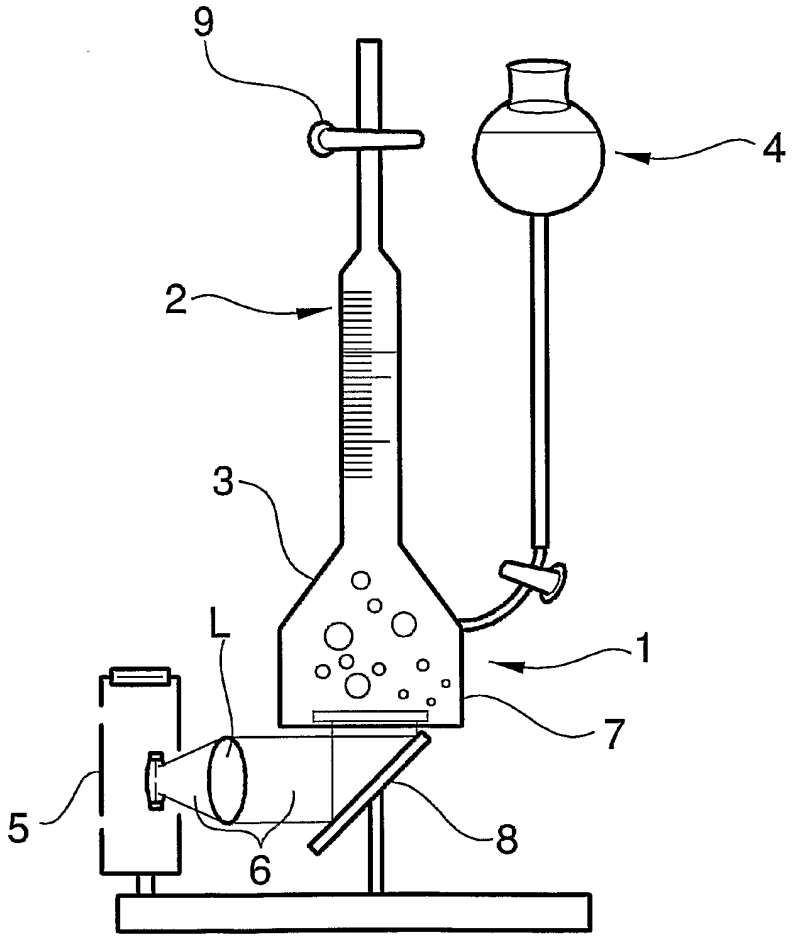
２２．前記光が可視光であることを特徴とする請求の範囲第２１項記載の光触媒の製造方法。

２３．前記光が太陽光または擬似太陽光であることを特徴とする請求の範囲第２１項記載の光触媒の製造方法。

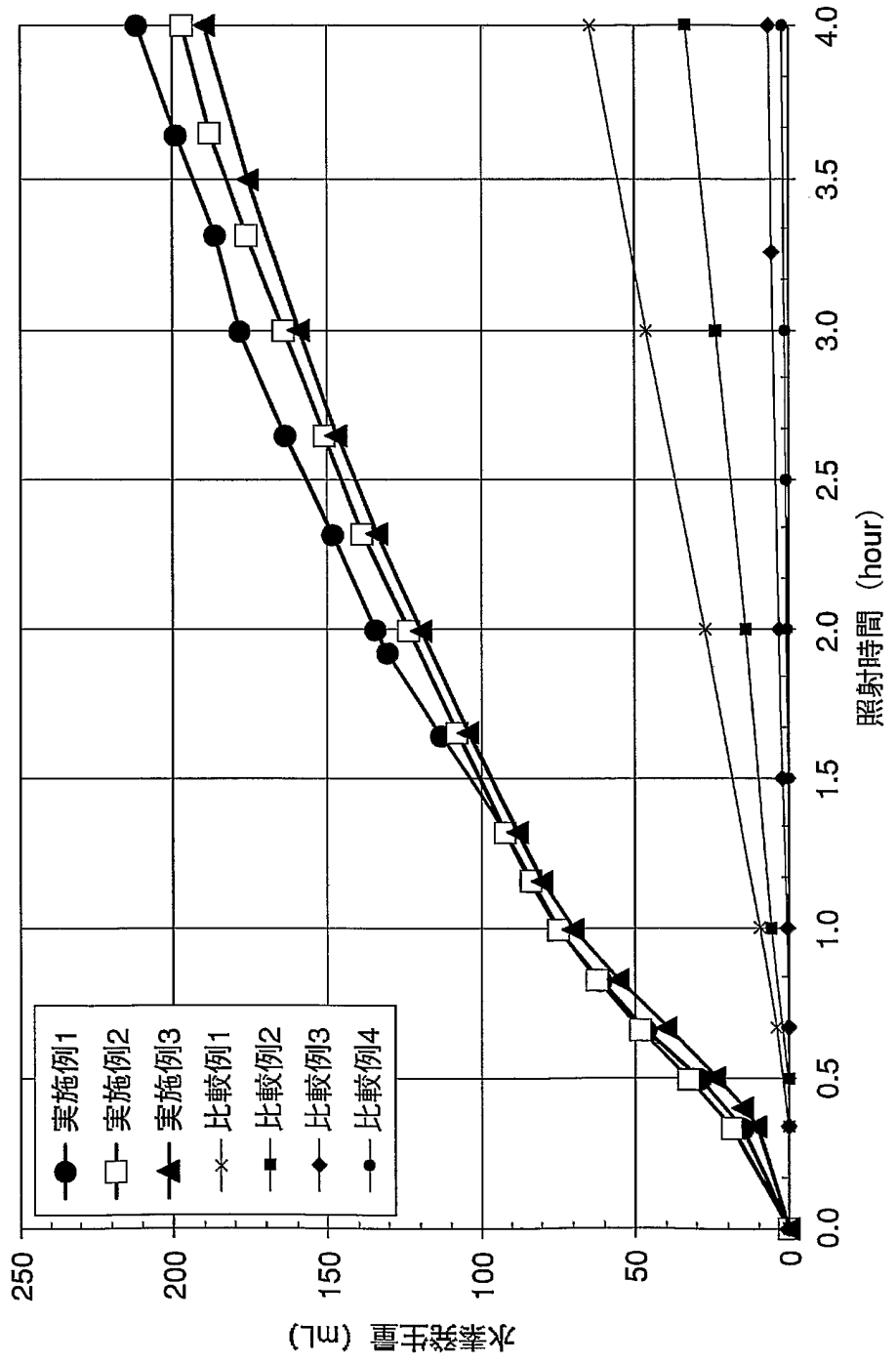
第1図



第2図



第3図


水素発生量 (mL)
250
200
150
100
50
0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
照射時間 (hour)
実施例1
実施例2
実施例3
比較例1
比較例2
比較例3
比較例4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B01J35/02, 23/60, C01B3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] B01J21/00-38/74, C01B3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Takeo ARAI et al., "Stratified CdS Hikari Shokubai o Mochiita Kashiko ni yoru Suiso Seiiku", Shigen·Sozai Gakkai Shunki Taikai Koenshu, 28 March, 2002 (28.03.02), No.2, pages 126 to 127	1-7,12,14, 18-20 1-7,12,14, 18-20
X Y	Kazuyuki TOJI, "Iou Riyo no Shintenkai -Taiyoko o Riyo shite Ryuka Suiso kara Suiso o Tsukuru-", Sulphuric Acid and Industry, 15 January, 2002 (15.01.02), Vol.55, No.1, pages 7 to 14	1-7 1-7
X Y	Kazuyuki TOJI, "Stratified Hikari Shokubai o Mochiita Taiyoko ni yoru Suiso no Seiiku", Shigen·Sozai, 24 September, 2001 (24.09.01), Vol.2001, No.C/D, pages 137 to 140	1-7 1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 11 August, 2003 (11.08.03)	Date of mailing of the international search report 02 September, 2003 (02.09.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07160

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-190964 A (Kazuyuki TOJI et al.), 17 July, 2001 (17.07.01), Full description (Family: none)	1-7,12,14, 18-20 8-11,13, 15-17,21-23
P,X	Kozo SHINODA et al., "Yoeki Kagaku Hanno o Riyo shita Kinzoku Ryukabutsu Handotai Hikari Shokubai no Sakusei to sono Tokusei", Shigen·Sozai Gakkai Shunki Taikai Koenshu, 27 March, 2003 (27.03.03), No.2, pages 132 to 133	1-7,12-13,18
A	JP 2001-157843 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 7-313884 A (Riken Corp.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims (Family: none)	1-7
A	US 4427749 A (Michael GRAETZEL), 24 January, 1984 (24.01.84), Claims & JP 57-144033 A Claims & EP 57669 A2	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０７１６０

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　Ｂ０１Ｊ　３５／０２，　２３／６０，　Ｃ０１Ｂ　３／０４

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４，　Ｃ０１Ｂ　３／０４

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＯＩＳ）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	荒井 健男，外5名，ストラティファイドCdS光触媒を用いた可視光による水素生成，資源・素材学会春季大会講演集，2002.03.28，No.2，p.126－127	1-7, 12, 14, 18-20 1-7, 12, 14, 18-20
X Y	田路 和幸，イオウ利用の新展開－太陽光を利用して硫化水素から水素を作る－，硫酸と工業，2002.01.15，Vol.55，No.1，p.7－14	1-7 1-7
X Y	田路 和幸，ストラティファイド光触媒を用いた太陽光による水素の生成，資源・素材，2001.09.24，Vol.2001，No.C/D，p.137－140	1-7 1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １１．０８．０３	国際調査報告の発送日 02.09.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 関　美祝　４Ｇ　９０４５ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第2ページ）（１９９８年7月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０７１６０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2001－190964 A(田路 和幸,外1名)2001.07.17, 明細書全文(ファミリーなし)	1-7,12,14 ,18-20
A		8-11,13, 15-17,21-23
ＰＸ	篠田 弘造,外4名,溶液化学反応を利用した金属硫化物半導体光触媒の作製とその特性,資源・素材学会春季大会講演集, 2003.03.27,No.2,p.132－133	1-7,12-13 ,18
A	JP 2001－157843 A(工業技術院長)2001.06.12, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	JP 7－313884 A(株式会社リケン)1995.12.05, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	US 4427749 A(Michael GRAETZEL)1984.01.24, 特許請求の範囲 &JP 57－144033 A,特許請求の範囲 &EP 57669 A2	1-7